



TITLE:

# The Orientation Overgrowth of Metal-phthalocyanines on the Surface of Single Crystals( Abstract\_要旨)

AUTHOR(S):

Ashida, Michio

---

CITATION:

Ashida, Michio. The Orientation Overgrowth of Metal-phthalocyanines on the Surface of Single Crystals. 京都大学, 1966, 理学博士

ISSUE DATE:

1966-11-24

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/212044>

RIGHT:

氏 名	芦 田 道 夫
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	論 理 博 第 162 号
学位授与の日付	昭 和 41 年 11 月 22 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	<b>The Orientation Overgrowth of Metal-phthalocyanines on the Surface of Single Crystals</b> (単結晶面上における金属フタロシアニンの配向成長)
論文調査委員	(主 査) 教 授 水 渡 英 二 教 授 小 寺 熊 三 郎 教 授 高 田 利 夫

### 論 文 内 容 の 要 旨

金属フタロシアニン化合物を単結晶劈開面上に真空蒸着し、薄膜の形態を電子顕微鏡を用いて観察し、結晶の方位配向を電子線回折法により決定して、下地結晶とフタロシアニン結晶との相互関係を求めた。

第 1 部では下地単結晶として白雲母劈開面を用い、蒸着の条件により結晶の方位配向が異なることを見出した。真空中にて下地白雲母結晶を予め 300°C にて 1 時間加熱を行なった後、150°C から 170°C の温度範囲に保つと蒸着膜は一方向に揃って成長した板状結晶から形成される。結晶は準安定型 ( $\alpha$  型) 構造に属し、結晶の長辺は  $b$  軸方向と一致する。 $(100)_{pc} // (001)_{mica}$  または  $(001)_{pc} // (001)_{mica}$  のいずれかの晶癖をもつ 2 種類の結晶が常に混在している。また結晶の  $b$  軸方向は下地白雲母の  $a$  軸と 60° の方向と一致している。下地結晶は予め 350°C 以下で加熱し、前述の温度範囲以下の 100°C から 200°C に保つ時は、蒸着膜は 120°C の角度で交わる 3 方向に成長した比較的小さい板状結晶の網目模様から形成される。この 3 方向のうちの 1 方向は白雲母結晶の  $a$  軸と 60° の角度をとり、さきに述べた 1 方向配向性結晶と同じ晶癖をもった結晶が 3 方向に成長している。下地結晶が予め 400°C にて 1 時間加熱された後、100°C から 200°C に保たれる時は、結晶はくさび形の外形をとり、膜は不連続となる。結晶は白雲母の  $a$  軸と 60° 方向の垂直面を鏡映面とする  $C_{2v}$  の対称性をもつ 4 群より形成されている。結晶の各軸は下地面に対し一定角度で傾斜している。すなわち、白金フタロシアニンの場合は  $a, b, c$  軸が下地面の法線に対し、それぞれ約 74°, 35°, 120° の角度をとり、結晶の  $(21\bar{4})$  面が下地面に殆んど平行であり、銅フタロシアニンの場合は  $a, b, c$  軸が各々約 75°, 32°, 118° の角度をとり、 $(31\bar{3})$  面が下地面に殆んど平行である。

下地白雲母の劈開面は 6 回対称性をもつのに対し、蒸着結晶群は白雲母の  $a$  軸と 60° をなす方向の垂直面による面对称性を示している。白雲母結晶の  $a$  軸と 60° をなす方向は積み重なった雲母層の  $K^+$  イオンのずれの方向であり、このことは蒸着結晶の配位は表面の  $K^+$  イオンによって作られる六角形の網目により左右されるのではなく、雲母層の 3 次元的な構造の影響を強くうけていることを示している。

結晶軸に対する平面分子の傾斜から考えると平行b軸方向をとる結晶では分子面が下地結晶面に斜めに立ち、斜立b軸配向をとる結晶では分子面が下地表面に殆んど平行に位置している。

白雲母の構造水は真空中では 400°C 前後から結晶構造を破壊することなしに徐々に脱離を始める。フタロシアニンのような縮合多環芳香族化合物は水と強く反撥しあうために、構造水の存在する時はフタロシアニン分子は反撥力のためにできるだけ雲母表面から離れた状態、すなわち分子面が直立した状態で雲母面に接触する。一方白雲母を 400°C に加熱して表面層の近くの構造水が脱離した状態ではフタロシアニン分子と下地面との反撥力が減少して分子面が雲母劈開面に平行に接触して来るものと考察した。

第2部では、アルカリハライド単結晶の劈開面を下地面として用い、その上に蒸着した銅フタロシアニン結晶の形態と方位配向を調べた。塩化カリウム劈開面への蒸着の初期段階においては、下地劈開面の階段の所には微細結晶が集まり、装飾模様が見られ、平滑な面には大きく成長した樹枝状結晶が見られる。これは蒸着結晶の核形成速度と成長速度が下地劈開面の地形により異なるためで、結晶の方位配向は変わらない。すなわち、結晶の (313) 面が下地面と平行に配列し、フタロシアニンの平面分子が下地面に平行に接触していることを示している。蒸着膜は塩化カリウム結晶の [100] 軸と [010] 軸を含む2垂直面を対称面にとる  $C_{4v}$  の対称性をもつ8種の異なった配位を持った結晶癖が形成される。

臭化カリウム上の蒸着結晶は塩化カリウム上の結晶とよく似た形態をとるが、配向性は幾分異なっている。結晶の (313) 面を下地面に平行にとり、臭化カリウム結晶の [100] 軸と [010] 軸を含む2つの垂直面を対称面とする  $C_{4v}$  の対称性をもつ8種の結晶群から形成されているが、各群中の結晶は対称面に対し+12°または-12°の角度内で自由に回転した方向をとって分布している。

以上の結果、フタロシアニンのような大きい分子によって構成される分子性結晶も単結晶劈開面上で方位配向をとって成長し、配向成長は下地結晶の表面層のみならず、その3次元的構造の影響を受けることを見出した。また下地面に定着した1分子の配位により蒸着結晶の配向が決定し、その後の分子の積み重なり方によって対称面をもった結晶群に成長すると結論した。

## 論文審査の結果の要旨

単結晶の一定格子面上に真空蒸着させた結晶性薄膜が下地の原子配列に従って方位配向成長することが見出されている。蒸着物質として従来は金属や無機化合物が用いられたが、申請者は分子結晶を作るフタロシアニン化合物を用いて興味ある結果をえている。

第1部では、白雲母劈開面上に各種の金属フタロシアニンを蒸着した。下地の白雲母の処理温度と蒸着時の温度で配向方位を異にする。予熱温度が低い場合には、蒸着膜はお互に120°の角度で交わる3方向に成長した比較的小さい板状結晶の網目模様となり、この板状結晶の長辺すなわち、b軸が下地面に平行になっている。しかるに予熱温度を 400°C にすると、蒸着膜は不連続なくさび状結晶となり、b軸が下地面に対し斜立することが見出された。

フタロシアニン分子は一辺約 10Å の四角板状をしているが、この分子面に注目すると、b軸斜立のとき分子面は下地面に平行となり、b軸平行のとき分子面は斜立することになる。白雲母の構造水は 400°C で結晶構造を破壊することなく脱離する。フタロシアニンのような縮合多環芳香族化合物は水と強く反撥

するので、構造水の存在するとき分子面が直立し、それがなくなると反撥力の減少によって分子面は雲母面に平行して安定に接触すると考えた。

b 軸平行の場合において、とくに蒸着温度が 150~170°C のときフタロシアニンの板状結晶は一方向に大きく成長し、その b 軸は雲母の a 軸と 60° に配位する。この方向は雲母の層状結晶の積み重ねにおいて K<sup>+</sup> イオンのずれの方向に一致する。これより蒸着結晶の配向は単に下地表面層の原子配列により左右されるのみならず、内部層の影響を考慮する必要があることを始めて見出した。

第 2 部では、アルカリ・ハライド単結晶の劈開面への銅フタロシアニンの方位成長について同様な研究を行なった。この場合は、結晶の b 軸が斜立し、フタロシアニン分子面が下地面に平行となる。フタロシアニン分子内の  $\pi$  電子密度は、イソインドール環を結ぶ窒素原子上で最も大きいので、この窒素原子と劈開面にあるハロゲン・イオンが接触すると考えられる。

要するに、蒸着粒子が分子の場合には、先ず 1 個の分子が下地面に定着するときにすでに下地の結晶構造により配位し、その後の分子結晶の成長方向も下地の結晶構造により決定され、しかも下地結晶の表面層の原子配列のみならず、3 次元的な構造が影響するという重要な結論を得たことは高く評価することができる。

また、参考論文10編の大部分は、金属フタロシアニンの結晶構造、結晶成長と相転移に関する研究であり、いずれも価値あるものである。

以上のように、申請者芦田道夫の学位申請論文は、分子結晶を用いて単結晶面上の配向成長について詳細な実験を行ない、重要な結論を得たものであって、この分野の進歩発展に寄与するところが大きい。よって、本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。